

УДК 666.3: 539.4.015

## ОПТИМІЗАЦІЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ КОМПОЗИТА 10Sc1CeSZ–NiO ВІДНОВЛЮВАЛЬНО-ОКИСНЮВАЛЬНОЮ ОБРОБКОЮ

О. П. ОСТАШ<sup>1</sup>, Б. Д. ВАСИЛИВ<sup>1</sup>, В. Я. ПОДГУРСЬКА<sup>1</sup>, О. Д. ВАСИЛЬЄВ<sup>2</sup>,  
Є. М. БРОДНІКОВСЬКИЙ<sup>2</sup>, Л. М. УШКАЛОВ<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;

<sup>2</sup> Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ

Для поруватого керамічного композита 10Sc1CeSZ–NiO як матеріалу анода-підкладки керамічної паливної комірки запропоновано циклічну відновлювально-окиснювальну обробку (відокс-циклування або англійською redox cycling), кожний окремий цикл якої полягає у відновленні матеріалу у водні впродовж 4 h при 600°C та наступному окисненні у повітрі за цих же умов. Це дає можливість одержати анодний кермет 10Sc1CeSZ–Ni з підвищеною електронною провідністю, незважаючи на понижений вміст оксиду нікелю, та міцністю на рівні композита у вихідному стані.

**Ключові слова:** керамічна паливна комірка, анод-підкладка, ZrO<sub>2</sub>–NiO композит, відновлювально-окиснювальна обробка, електропровідність, міцність.

Серед паливних комірок найперспективніші керамічні, оскільки вони вже зараз демонструють найвищі економічні показники. Вони можуть споживати усі відомі види палива і менше залежать від їхньої чистоти. У світі вже не сперечаються про економічну та екологічну доцільність таких комірок. Основні розробники та виробники керамічних паливних комірок (КПК) такі, як Дослідний Центр Юліх у Німеччині, досягли вже рубежу 20 тисяч годин безвідмовної роботи паливно-коміркових батарей і стало зрозумілим, що і рубіж у 40 тисяч годин, який Міністерство енергетики США визначило як мету для розробників КПК перед їхнім промисловим впровадженням, буде подолано. Потрібно починати промислове виробництво, а основну увагу дослідників зосередити на оптимізації будови комірок як шаруватого макрокомпозита й дослідженні деградації властивостей цих важливих енергетичних пристроїв [1, 2].

Важливими напрямками у галузі розроблення сучасних КПК є також зниження температури їхньої експлуатації до 550...600°C та підвищення електрохімічних (питомий опір) і експлуатаційних (міцність і витривалість) характеристик [3–5]. Для анодів-підкладок КПК перспективна цирконієва кераміка, стабілізована ітрієм або скандієм, систем 8YSZ–NiO і 10Sc1CeSZ–NiO [6, 7], яка після відновлення у високотемпературному водневовмісному технологічному середовищі може змінювати свої фізико-механічні властивості досить суттєво. Під час формування кінцевої будови анода оксид нікелю слід перевести у металевий нікель, що відбувається зі зменшенням (до 1%) геометричних розмірів анодної підкладки, яка несе на собі всю комірку, та збільшенням поруватості в ній. Тобто структурні зміни в аноді супроводжуються накопиченням значних механічних напружень. Авторам довелося спостерігати екстремальні зміни форми півкомірок (анод із нанесеними на нього функціональними анодним і катодним шарами та електролітом) під час його окиснення або відновлення, коли практично ідеальна плоска пластинка півкомірки суттєво вигиналася (рис. 1а) або навіть перетворювалася в циліндр (рис. 1б). З внутрішніми напруженнями у функціональних шарах, які ви-

Контактна особа: О. П. ОСТАШ, e-mail: ostash@ipm.lviv.ua

никають під час запуску, роботи та зупинки КПК внаслідок градієнта температур [8, 9] і через різницю коефіцієнтів термічного розширення матеріалів функціональних шарів [10, 11], пов'язано також тріщиноутворення в КПК (рис. 1с).



Рис. 1. Півкомірки (КПК без катодного шару) розміром  $50 \times 50 \text{ mm}^2$  після відпалу у повітрі (а) і водні (б) впродовж 50 h та повна комірка після тривалої експлуатації (с). Шар електроліту розташований з опуклого (а) та зовнішнього (б) боків відповідно.

Fig. 1. A half-cell (SOFC without cathode layer) of  $50 \times 50 \text{ mm}^2$  area annealed in air (a) and in hydrogen (b) during 50 h and the cell after long-term operation (c). The electrolyte layer is placed on the convex (a) and external (b) half-cell sides, respectively.

Крім цього, матеріал анода на певних етапах роботи КПК може перебувати під дією високотемпературного окиснювального газового середовища, наприклад, внаслідок випадкового попадання в паливні протоки повітря, після чого відбувається повторне відновлення, т. зв. відокс. На сьогодні вплив високотемпературного відновлювально-окиснювального середовища на кінетику відновлення, структуру і фізико-механічні властивості матеріалів підкладок для анода КПК вивчено недостатньо, хоч, як правило, вплив окиснення та пов'язаних з ним циклів відновлення вважають негативним і небажаним [1, 2].

Мета цієї роботи – вивчити зміну мікроструктури, міцності та електропровідності зразків анода-підкладки КПК під час повторної відновлювально-окиснювальної обробки (відокс-цикування) в технологічному середовищі КПК для виявлення шляхів поліпшення їхніх властивостей.

**Матеріал і методики досліджень.** Вивчали поруватий керамічний композит системи  $10\text{Sc}1\text{CeSZ-NiO}$ : суміш оксиду цирконію  $\text{ZrO}_2$ , стабілізованого додаванням 10 mol.%  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  та 1 mol.%  $\text{CeO}_2$ , і оксиду нікелю в кількості 50 wt.%.

Суміш порошків готували розмелом у етиловому спирті впродовж 24 h у млині з кульками, виготовленими з кераміки 3YSZ. Після висушування порошок змішували з полівініловим спиртом, гранулювали і консолідували одночасним пресуванням (19 МПа) та спікали у повітряній печі при  $1400^\circ\text{C}$  [12]. В результаті отримували дискові зразки діаметром 25 mm та товщиною до 1 mm.

Фізичні та механічні характеристики матеріалу анода визначали на спеціальному стенді для випробування дискових зразків в умовах біаксіального згину за схемою кільце-кільце [5]. Стенд оснащено герметичною камерою, яка дає можливість безперервно відстежувати параметри навантаження (напруження, деформацію) і електричний опір матеріалу за високої (до  $800^\circ\text{C}$ ) температури у високочистому водні (99,99 vol.%  $\text{H}_2$ ) або в суміші  $\text{Ar-H}_2$ , де 5 vol.%  $\text{H}_2$ .

Матеріал після нагрівання у вакуумі від кімнатної температури до  $600^\circ\text{C}$  зі швидкістю  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  відновлювали у водні або суміші аргону з воднем при  $600^\circ\text{C}$  упродовж 4 h, а потім вакуумували камеру й далі окиснювали матеріал у повітрі за цих же умов (відокс). Цю процедуру – відокс-цикування – повторювали до 5 разів [13].

Мікроструктуру вивчали на світловому мікроскопі ММР-4, а фазовий склад – на дифрактометрі ДРОН-3М. Для визначення вмісту і розподілу елементів, а та-

кож вивчення тонкої структури і мікрофрактографічних особливостей руйнування використовували сканівний електронний мікроскоп EVO-40XVP зі системою мікроаналізу INCA Energy 350 Центру електронної мікроскопії та мікроаналізу при Фізико-механічному інституті НАН України.

**Результати та їх обговорення.** Відновлені у водні зразки кераміки  $10\text{Sc}1\text{CeSZ-NiO}$  з високим вмістом оксиду нікелю (65...75%) мають дуже низьку міцність, що стримує їхнє використання [3], незважаючи на прийнятну електропровідність [4]. Значно вища міцність цього матеріалу за вмісту оксиду нікелю 40...50%, але тоді він не задовольняє вимог щодо електропровідності. За вмісту оксиду нікелю до 50% характерний максимум електропровідності матеріалу, якого досягають уже після кількох хвилин відновлення у водні при  $600^\circ\text{C}$  [4]. Але кількості  $\text{NiO}$  недостатньо для її стабілізації на цьому рівні, оскільки внаслідок дифузії за високої температури частинки металевого  $\text{Ni}$  коагулюють, через що порушується однорідність його розподілу в об'ємі матеріалу, а отже, поступово знижується його електропровідність після досягнення максимального рівня [4, 5].

Показано [4], що під час нагрівання у водні та поступового відновлення кераміки  $10\text{Sc}1\text{CeSZ-NiO}$  з підвищенням температури до  $600^\circ\text{C}$  в керамічному каркасі формуються мікротріщини внаслідок різниці коефіцієнтів термічного розширення кераміки й відновлених часток металевого  $\text{Ni}$ . Коли нагрівати у вакуумі чи інертному середовищі до температури  $600^\circ\text{C}$ , то структурно-фазові зміни у цьому матеріалі не відбуваються і мікротріщини не виникають. Тому доцільно відновлювати вже нагрітий за цих умов матеріал.

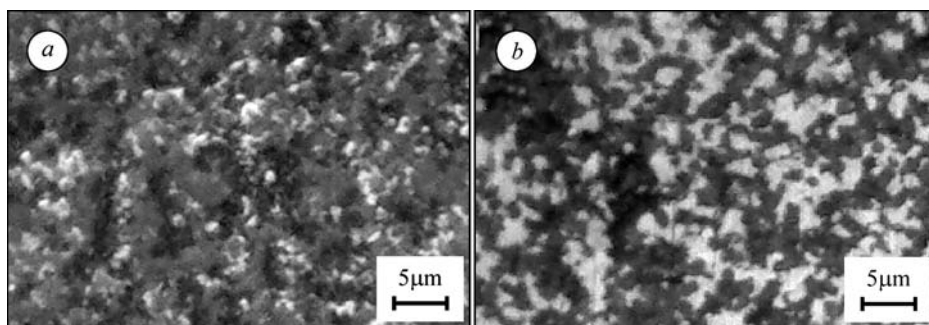


Рис. 2. Вигляд у світловому мікроскопі структури кераміки  $10\text{Sc}1\text{CeSZ-50NiO}$  після відновлення в суміші  $\text{Ar-H}_2$  (a) і у водні (b): світлі ділянки – нікелева фаза, темно-сірі – цирконієва, чорні – пори.

Fig. 2. Optical micrographs of  $10\text{Sc}1\text{CeSZ-50NiO}$  ceramic structure after reduction in  $\text{Ar-H}_2$  mixture (a) and in hydrogen (b): the light areas – nickel phase, dark-gray– zirconia, black– pores.

Мікроструктурний аналіз випробуваних зразків матеріалу свідчить, що в суміші газів  $\text{Ar-H}_2$  матеріал відновлюється частково (рис. 2a): відновлення до металевого  $\text{Ni}$  йде тільки по краях рівномірно розподілених у мікрооб'ємах матеріалу часток  $\text{NiO}$ . В результаті маємо практично незв'язані між собою часточки металевого  $\text{Ni}$ , розмір яких становить  $0,5...1,5 \mu\text{m}$ , що є причиною низької електропровідності матеріалу (див. таблицю). У водні матеріал відновлюється повністю (рис. 2b) із утворенням рівномірно розподілених у мікрооб'ємах матеріалу, але не завжди зв'язаних між собою часток металевого  $\text{Ni}$  розміром  $2...4,5 \mu\text{m}$ . Особливо це проявляється за пониженого вмісту  $\text{NiO}$  (40...50%), що проявляється у низькій електропровідності матеріалу (див. таблицю). Таким чином, задовільну електропровідність матеріалу, коли  $R < 1 \Omega$ , навіть за відновлення у чистому водні не можна отримати за вмісту 50%  $\text{NiO}$ .

Як захист проти коагуляції металевого  $\text{Ni}$  застосували окиснення у повітрі при  $600^\circ\text{C}$  для формування оксидних плівок  $\text{NiO}$  на поверхнях відновлених час-

**Вплив режимів обробки на електроопір та біаксіальну міцність кераміки 10Sc1CeSZ–50NiO**

Режим обробки	$R, \Omega$	$\sigma, \text{MPa}$
Вихідний стан	$4,2 \cdot 10^{12}$	33
Відновлення в суміші Ar–H <sub>2</sub>	$4,5 \cdot 10^{10}$	19
Відновлення у водні	$2 \cdot 10^5$	12
Відокс-цикування	0,5	37

тинок Ni. Оскільки електропровідність матеріалу при цьому падала, його повторно відновлювали за тих самих умов. Уже після третього циклу обробки кераміки 10Sc1CeSZ–50NiO отримали якісно новий матеріал із задовільною електропровідністю, який в окисненому стані не змінює своїх властивостей при 20...600°C [13].

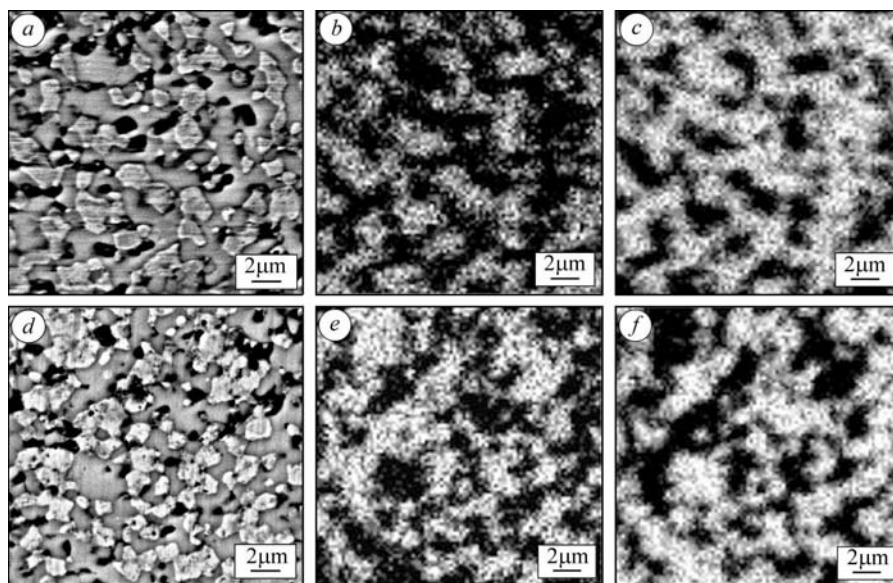


Рис. 3. Вигляд структури кераміки 10Sc1CeSZ–50NiO в електронному мікроскопі (*a, d*) та розподіли нікелевої (*b, e*) і цирконієвої (*c, f*) фаз (за даними енергетичного спектрального мікροаналізу) після відновлення у водні (*a–c*) і п'яти відокс-циклів (*d–f*).

Fig. 3. SEM microstructures (*a, d*) of 10Sc1CeSZ–50NiO ceramics and distributions of Ni (*b, e*) and zirconia (*c, f*) phases analyzed (by the data of energy dispersive spectrometer) after reduction in hydrogen (*a–c*) and after five redox cycles (*d–f*).

Однократним відновленням упродовж 4 h не вдається досягти рівномірності розподілу Ni, який за цей час встигає коагулювати, підвищуючи гетерогенність на рівні макроструктури. Після відновлення вихідного матеріалу в першому циклі утворюються часточки металевого Ni, середній розмір яких 4,5 μm. Оскільки в кожному циклі обробки на етапі відновлення нові кристали Ni утворюються на поверхнях оксидів NiO, то за однакових умов із кожним подальшим циклом розміри часток Ni зменшуються. Відповідно на етапі окиснення з кожним наступним циклом зростає питома частка облямівки NiO на Ni [13]. Оцінене за площею співвідношення NiO до Ni матеріалу в окисненому стані після п'ятого циклу становить 5:1. В результаті після п'ятого циклу спостерігаємо, порівняно з однократно відновленим матеріалом (рис. 3*a*), значне подрібнення мікроструктури, коли середній розмір структурних елементів біля 2 μm (рис. 3*d*). Таке безперервне зменшення розмірів первинних кристалів NiO й суттєве подрібнення часточок Ni під час відновлювально-окиснювального циклування зауважили інші дослідники в кераміці YSZ–NiO [14, 15].

Стабілізації електропровідності досягнуто подрібненням часток Ni після відокс-циклування, а також їх рівномірнішим перерозподілом у мікрооб'ємах матеріалу, що дало можливість “залікувати” електричну перервність структури й отримати суцільнопровідний матеріал. Зокрема, відображені спектрометром EDS (energy dispersive spectrometer) картини розташування в такій структурі нікелю підтверджують, що на противагу однократно відновленій у водні кераміці (рис. 3b) тут формується зв'язана мережа відновленого нікелю (рис. 3e).

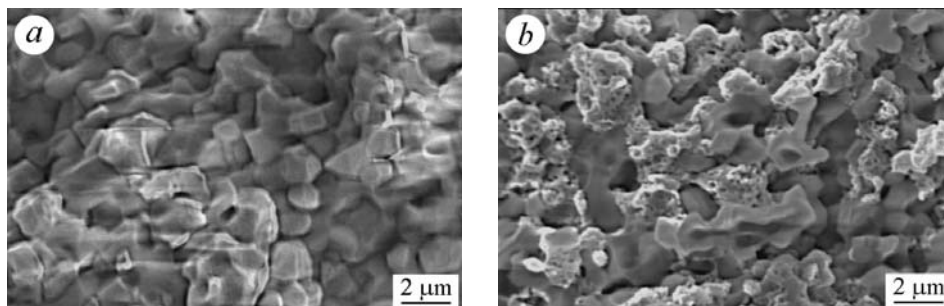


Рис. 4. Мікрофрактограми зразків кераміки 10Sc1CeSZ–50NiO в СЕМ після відновлення її у водні (a) і п'яти відокс-циклів (b).

Fig. 4. SEM microfractographs of 10Sc1CeSZ–50NiO ceramic specimens after reduction in hydrogen (a) and after five redox cycles (b).

Таким чином, у п'ятому циклі обробки отримали матеріал із дисперсною структурою, який навіть в окисненому стані переважає за електропровідністю у 100 разів матеріал, відновлений у першому циклі [13]. Це дає можливість використовувати запропонований метод оброблення для підвищення електропровідності кераміки 10Sc1CeSZ–NiO із меншим вмістом оксиду нікелю, оскільки міцність матеріалу зі збільшеним його вмістом після відновлення знижується (див. таблицю). Натомість, міцність кераміки 10Sc1CeSZ–50NiO після циклічної відновлювально-окиснювальної обробки зростає і в умовах біаксіального згину  $\epsilon$  на рівні вихідного стану (див. таблицю). Відповідні мікрофрактограми (рис. 4a, b) підтверджують цю тенденцію. Після відновлення у водні, коли цирконієва фаза створює суцільний остов (рис. 3c), кермет 10Sc1CeSZ–Ni руйнується за крихким міжзеренним механізмом (рис. 4a). Після відокс-циклування в зламі зафіксовано яскраво виражені мікрообласті пластичного руйнування (рис. 4b), зумовлені рівномірно розподіленою нікелевою фазою губчастої структури (рис. 3e) в несцільному остові цирконієвої фази (рис. 3f). Така зміна в механічній поведінці матеріалу дає можливість відмовитися від небезпечного способу підвищення електропровідності через збільшення вмісту NiO і свідчить про перспективність запропонованого методу оброблення.

## ВИСНОВКИ

Структуру керамічного анода-підкладки доцільно формувати, нагріваючи його у вакуумі чи інертному середовищі до температури 600°C та відновлюючи у водні вже нагрітий матеріал, щоб уникнути структурно-фазових змін і утворення мікротріщин у матеріалі анода під час нагрівання. Циклічною відновлювально-окиснювальною обробкою (відокс-циклуванням) кераміки 10Sc1CeSZ–NiO сформовано структуру рівномірно розподілених у керамічній матриці дрібних (0,5... 1,5  $\mu\text{m}$ ) часток металевого Ni, з'єднаних у суцільний остов, завдяки чому досягнуто стабілізації його електропровідності за збереження міцності на рівні вихідного стану. Аналіз отриманих і літературних даних показує, що для керметів типу 10Sc1CeSZ–Ni та 8YSZ–Ni ефект відокс-циклування залежить від температури обробки: після відокс-циклування при 800...1000°C міцність матеріалу анода-підкладки суттєво знижується, а при 600...650°C, навпаки, зростає. Це вимагає

детальнішого вивчення впливу різних факторів на таку механічну поведінку матеріалів анодів-підкладок КПК, зокрема, якісного і кількісного складу керамічних композитів; їхньої температури спікання і поруватості; складу відновлювально-окиснювального середовища; температури відновлення і, особливо, окиснення.

**РЕЗЮМЕ.** Проанализировано влияние циклической восстановительно-окислительной обработки (redox cycling) керамики 10Sc1CeSZ–NiO, предлагаемой в качестве материала анода-подкладки твердооксидной топливной ячейки, на формирование уровней электропроводности и прочности металлокомпозита 10Sc1CeSZ–Ni. Предложено формировать структуру этого материала нагревом в вакууме или инертной среде до 600°C и восстановлением уже нагретого материала в водороде, чтобы предотвратить формирование микротрещин. Установлено, что такой обработкой материала достигается стабилизация его высокой электропроводности при сохранении прочности на уровне исходного состояния.

**SUMMARY.** The influence of redox cycling of 10Sc1CeSZ–NiO ceramics, proposed as an anode-supported solid oxide fuel cell material, on formation of the levels of electrical conductivity and strength of 10Sc1CeSZ–Ni cermet has been analyzed. It was proposed to form the material structure by its heating in vacuum or inert environment up to 600°C and reduction of the heated material in hydrogen to avoid microcracking. It was found that stabilization of the high electrical conductivity and mechanical strength of 10Sc1CeSZ–Ni cermet may be achieved by cyclic redox processing.

**Робота виконана за підтримки проекту 54-10 цільової комплексної програми НАН України “Фундаментальні проблеми водневої енергетики”.**

1. Sarantaridis D. and Atkinson A. Redox cycling of Ni-based solid oxide fuel cell anodes: a review // Fuel Cells. – 2007. – № 3. – P. 246–258.
2. Durability of Ni anodes during reoxidation cycles / M. Ettler, H. Timmermann, J. Malzbender et al. // J. Power Sources. – 2010. – **195**. – P. 5452–5467.
3. Механічна поведінка Ni–ZrO<sub>2</sub> анодів керамічних паливних комірок / Є. Бродніковський, Б. Василів, О. Остап, О. Васильєв // Механіка руйнування матеріалів і міцність конструкцій / Під заг. ред. В. В. Панасюка. – Львів: ФМІ НАН України, 2009. – С. 515–520.
4. Вплив воденьмісного середовища на фізико-механічні властивості матеріалів паливних комірок / О. Остап, О. Васильєв, Б. Василів та ін. // Там же. – С. 623–630.
5. Vasylyv B. D. A procedure for the investigation of mechanical and physical properties of ceramics under the conditions of biaxial bending of a disk specimen according to the ring-ring scheme // Materials Science. – 2009. – **45**, № 4. – P. 571–575.
6. Residual stresses in planar solid oxide fuel cells / W. Fischer, J. Malzbender, G. Blass, R. W. Steinbrech // J. Power Sources. – 2005. – **150**. – P. 73–77.
7. Metal-supported solid oxide fuel cell membranes for rapid thermal cycling / Y. B. Matus, L. C. De Jonghe, C. P. Jacobson, S. J. Visco // Solid State Ionics. – 2005. – **176**. – P. 443–449.
8. Thermo-electrochemical and thermal stress analysis for an anode-supported SOFC cell / L.-K. Chiang, H.-C. Liu, Y.-H. Shiu et al. // Renewable Energy. – 2008. – **33**. – P. 2580–2588.
9. Thermal stress and thermo-electrochemical analysis of a planar anode-supported solid oxide fuel cell: effects of anode porosity / L.-K. Chiang, H.-C. Liu, Y.-H. Shiu, et al. // J. Power Sources. – 2010. – **195**. – P. 1895–1904.
10. Stress field and failure probability analysis for the single cell of planar solid oxide fuel cells / T. Zhang, Q. Zhu, W. L. Huang, et al. // Ibid. – 2008. – **182**. – P. 540–545.
11. Thermal stress analysis of a planar SOFC stack / C.-K. Lin, T.-T. Chen, Y.-P. Chyou, et al. // Ibid. – 2007. – **164**. – P. 238–251.
12. Zirconia powders stabilized with scandia and their ceramics / O. Vasylyev, O. Koval, M. Brychevskyi et al. // Fuel Cells and Energy Storage (P. Singh et al., editors). Part I. Mechanical Behavior. – New York, 2006. – P. 315–326.
13. Василів Б. Д. Підвищення електропроводності матеріалу анода паливної комірки циклічною відновлювально-окиснювальною термічною обробкою // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2010. – № 2. – С. 117–120.
14. Solid Oxide Fuel Cells. Materials Properties and Performance / Edited by J. W. Fergus, R. Hui, X. Li, et al. // CRC Press, Taylor and Francis Group. – 2009. – 314 p.
15. Redox cycling of Ni–YSZ anode investigated by TPR technique / Y. Zhang, B. Liu, B. Tu, et al. // Solid State Ionics. – 2005. – **176**. – P. 2193–2199.

Одержано 10.08.2010